

04/007,075

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 7月16日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第202972号

出願人

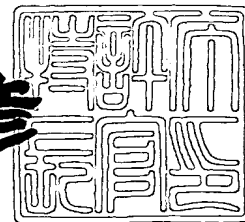
Applicant(s):

アドケムコ株式会社  
旭硝子株式会社

2000年 4月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3029496

【書類名】 特許願

【整理番号】 990499

【提出日】 平成11年 7月16日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C01B 31/08

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区九段北四丁目1-3 飛栄九段北ビル ア  
ドケムコ株式会社内

【氏名】 村上 一幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区九段北四丁目1-3 飛栄九段北ビル ア  
ドケムコ株式会社内

【氏名】 茂木 康弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区九段北四丁目1-3 飛栄九段北ビル ア  
ドケムコ株式会社内

【氏名】 田林 一晃

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株  
式会社内

【氏名】 下山 徹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株  
式会社内

【氏名】 山田 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株  
式会社内

【氏名】 篠崎 泰夫

【特許出願人】

【識別番号】 591067794

【氏名又は名称】 アドケムコ株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085947

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 信夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第123378号

【出願日】 平成11年 4月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 065940

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素質材料およびその製造方法およびこれを用いた電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 細孔直径10~20Åの範囲のミクロ細孔容積が全細孔容積の10~60%を、細孔直径20~200 Åの範囲のメソ細孔容積が全細孔容積の20~70%を、および細孔直径200 Åを超えるマクロ細孔容積が全細孔容積の20%以下を占めるとともに、単位重量あたりの全細孔容積が $0.3 \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、かつ、比表面積が $1,000 \sim 2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする炭素質材料。

【請求項 2】 多孔性の炭素質材料を製造する方法において、

(1) 沸点が120 ~400 °Cの揮発成分を含み、かつ25°Cにおける粘度が1~1,000 ポアズである熱硬化性樹脂を硬化して硬化体を得る硬化工程、

(2) 前記硬化体を粉砕する粉砕工程、

(3) 粉砕した前記硬化体を非酸化性雰囲気下で炭素化させ、炭素化時における400 °Cまでの重量減少が炭素化前の2~50重量%である炭素化体を得る炭素化工程、および

(4) 前記炭素化体を賦活させる賦活工程からなることを特徴とする炭素質材料の製造方法。

【請求項 3】 前記熱硬化性樹脂がフェノール樹脂である請求項 2 記載の炭素質材料の製造方法。

【請求項 4】 請求項 2 又は 3 記載の方法で得られた請求項 1 記載の炭素質材料。

【請求項 5】 特許請求項 1 又は 4 に記載の炭素質材料を含む電極を有することを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 6】 有機溶媒に電解質を溶解した有機系電解液を有する請求項 5 に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 7】 有機溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、アセトニトリル、グルタロニトリル、バレロニトリル

、スルホラン及びスルホラン誘導体からなる群から選ばれる1種以上であり、又電解質として、 $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$  若しくは  $R^1 R^2 R^3 R^4 P^+$  ( $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を示す。) で表される第4級オニウムカチオンと、 $BF_4^-$ 、 $PF_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3 SO_3^-$  又は  $(SO_2 R^5)$  ( $SO_2 R^6$ )  $N^-$  ( $R^5$ 、 $R^6$  はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を示す。) から選ばれるアニオンとからなる塩を含む有機系電解液を有する請求項6に記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気二重層キャパシタ等の電極として好適に使用できる多孔性炭素質材料およびその製造方法、並びに本炭素質材料を用いた電気二重層キャパシタに関する。本発明の電気二重層キャパシタは、各種携帯機器用電源、家電製品待機電源、光通信UPSおよび電気自動車動力電源などの広い用途に好適に利用できる。

【0002】

【従来の技術】

従来の電気二重層キャパシタとしては、集電体上に形成した活性炭を主体とする一対の電極の間にセパレータを挟んだ素子を、電解液と共に金属ケースと金属蓋と両者を絶縁するガスケットによって金属ケース中に密封したコイン型、又は一対のシート状電極をセパレータを介して巻回してなる巻回素子を電解液と共に金属ケース中に収容し、ケースの開口部から電解液が蒸発しないように封口した巻回型のものが知られている。

【0003】

また、大電流大容量向けの用途として、多数のシート状電極を、セパレータを介して積層してなる素子が組み込まれた積層型の電気二重層キャパシタも提案されている(特開平4-154106号、特開平3-203311号、特開平4-286108号)。すなわち、矩形に成形されたシート状電極を正極及び負極とし、セパレータを介して交互に複数積層して積層素子とし、正極と負極の端部に

正極リード部材及び負極リード部材をかしめにより接続した状態でケース中に収容し、素子に電解液を含浸して蓋で密閉している。

【0004】

従来、電気二重層キャパシタを構成する電極は、大比表面積を有する活性炭を主体とするものであり、電解液には電解質を高濃度に溶解させるために水やプロピレンカーボネートなどの高誘電率の溶媒が使用されてきた。

【0005】

このような活性炭を主成分とする電極においては、活性炭自体の表面に形成される電気二重層の電荷が電気二重層キャパシタの容量(静電容量)に寄与することになるため、比表面積が大きい活性炭が用いられているのである。しかしながら、活性炭の比表面積としては、現在 $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度が最大であり、これを用いた電気二重層キャパシタの単位体積あたりの容量もほぼ限界に達している現状である。

【0006】

一方、キャパシタの充電・放電過程においては、活性炭の細孔内における電解質イオンの通過移動速度によりその充電特性・放電特性が支配される。比表面積が大きくなると活性炭中のより微細な細孔の占める部分が増加し、この微細な細孔内においては後記するように、イオンのスムーズな移動が行われ難く、導電パスが少なくなるため、現象として活性炭自体の抵抗が大きくなるという問題があった。

【0007】

一般的に、電極の電極面積当たりの静電容量は水/水銀界面では $20 \sim 30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ とされているが、活性炭を用いた電極では約 $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ の小さな値しか得られていない。

【0008】

キャパシタの電極単位面積当たりの静電容量は、その構成および作動原理からして、固体(電極)と液体(電解液)両方の物性に大きく影響を受けると考えられる。電解液に関しては様々な溶媒、電解質等が検討されており、ほぼ最適化されていると云ってよい。これに対し、固体側では、主に活性炭を主体とした多孔

質電極が用いられており、従来様々な検討がなされているが、依然として前述のように非常に小さな容量しか得られていない。

## 【0009】

この理由については、さまざまな説明がなされているが、一つは電解質イオンの細孔内の移動速度と比表面積との関係が最適化されていないことに原因があるとする。

## 【0010】

例えば、活性炭の細孔直径が小さすぎるため、電解質イオンが細孔の内部まで十分に入ることが出来ないことが原因のひとつとして考えられている。すなわち、キャパシタの高静電容量化を追求するばかりに高比表面積の活性炭を製造しても、細孔の直径が電解質イオンの直径より小さい場合には、静電容量の増大に寄与しない所謂「利用されない表面」が増えるのみであり、電極全体としての静電容量は増大しないばかりか、かえって低下する場合もありうるのである。

## 【0011】

一般に、電解質は、溶媒中で溶媒分子と会合している（溶媒和）ため、キャパシタの高静電容量化をなすためには、活性炭の細孔直径は、溶媒和を考慮した電解質イオンの最大径よりも十分大きい範囲で最適化される必要があると考えられる。すなわち、電極となる活性炭の細孔径の分布を電解質のイオンサイズとの相対的な関係において、最適なものとする必要がある。

## 【0012】

しかしながら、活性炭の細孔径を大きくすると、活性炭全体の細孔容積も大きくなるため、活性炭の嵩密度が低下することになる。このため、細孔径を大きくした活性炭では、キャパシタセルを構成した際に、セルの単位体積あたりに充填できる活性炭の重量が減少し、単位体積に蓄えられるエネルギーが低下する傾向があった。このように、実用的な観点から電気二重層キャパシタ用の電極材料では、単位体積あたりに蓄えられるエネルギーを最大化することが求められる。

## 【0013】

従来、このような観点から、電気二重層キャパシタ用の電極として使用する活性炭等の炭素質材料のミクロ細孔（ミクロポア）、メソ細孔（メソポア）および

マクロ細孔(マクロポア)等の相互関係等を規定する試みは幾つか提案されているが(例えば、特開平5-811号、特開平6-56416号、特開平8-119614号、特開平8-153653号、特開平10-208985号、特開平10-297912号)、いずれも部分的な最適化にとどまり、この三つの細孔領域全体の関係を最適化しようとしたものはない。

#### 【0014】

なお通常活性炭は、おがくず、ヤシ殻等の植物由来の炭素源あるいはコークス、ピッチ等石炭・石油系原料由来の炭素源を、またあるいはフェノール樹脂、フルフリルアルコール樹脂、塩化ビニル樹脂等の合成高分子系炭素源を、炭素化、賦活して製造される。

#### 【0015】

また炭素化は、一般に300℃から2,000℃程度の温度域の非酸化性の雰囲気で炭素源を加熱することにより行われる。賦活は、このようにして得られた炭化物を二酸化炭素や水蒸気を含んだ弱酸化性のガス中で、500℃から1,100℃に加熱して、炭化物を酸化消耗させることにより細孔を形成し表面積を増大させるものである(ガス賦活)。あるいは、炭化物をその重量の数倍のアルカリ金属水酸化物(例えばKOH)と混合した後、金属水酸化物の融点以上、1,000℃以下の温度で不活性ガス雰囲気下、数10分から10時間程度加熱して表面積を増大させる(アルカリ金属水酸化物賦活)。賦活終了後、アルカリ金属酸化物は、十分に洗浄して除去する。

#### 【0016】

以上のごとくして得られた活性炭の細孔構造は、基本的には炭素源となる原料の性質で大部分が決定されてしまうので、その製造条件を多少変更しても電気二重層キャパシタとして好適な細孔構造を得るのは困難であった。

#### 【0017】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記した従来技術の問題点を解決し、高い静電容量が得られる高比表面積の炭素質材料およびその製造方法を提供し、さらに、この炭素質材料を電極材料として用いた高容量、かつ高信頼性の電気二重層キャパシタを提供



することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、次のような、炭素質材料、炭素質材料の製造方法、その製造方法によって得られた炭素質材料、これらの炭素質材料を電極材料として使用した電気二重層キャパシタが提供される。

【0019】

(i) 細孔直径10~20Åの範囲のミクロ細孔容積が全細孔容積の10~60%を、細孔直径20~200 Åの範囲のメソ細孔容積が全細孔容積の20~70%を、および細孔直径200 Åを超えるマクロ細孔容積が全細孔容積の20%以下を占めるとともに、単位重量あたりの全細孔容積が $0.3 \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、かつ、比表面積が $1,000 \sim 2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする炭素質材料。

【0020】

(ii) 多孔性の炭素質材料を製造する方法において、

(1) 沸点が120 ~400 °Cの揮発成分を含み、かつ25°Cにおける粘度が1~1,000 ポアズである熱硬化性樹脂を硬化して硬化体を得る硬化工程、

(2) 前記硬化体を粉砕する粉砕工程、

(3) 粉砕した前記硬化体を非酸化性雰囲気下で炭素化させ、炭素化時における400 °Cまでの重量減少が炭素化前の2~50重量%である炭素化体を得る炭素化工程、および

(4) 前記炭素化体を賦活させる賦活工程からなることを特徴とする炭素質材料の製造方法。

【0021】

(iii) 上記(ii)記載の方法で得られた (i) 記載の炭素質材料。

【0022】

(iv) (i) または (iii) 記載の炭素質材料を含む電極を有することを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0024】

本発明の炭素質材料は、多孔性の炭素質材料であって、

①細孔直径10~20Åの範囲のミクロ細孔容積が全細孔容積の10~60%を、②細孔直径20~200 Åの範囲のメソ細孔容積が全細孔容積の20~70%を、③および細孔直径200 Åを超えるマクロ細孔容積が全細孔容積の20%以下を占めるとともに、全細孔容積が $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ ~ $2.0\text{cm}^3/\text{g}$ であり、かつ、比表面積が $1,000\sim 2,500\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする（なお、本発明において、「細孔直径10~20Å」とは細孔直径10Å以上20Å未満の範囲を意味する。また、「細孔直径20~200 Å」とは細孔直径20Å以上200 Å以下を意味する。）。

【0025】

本発明の炭素質材料において基本的に、細孔直径10~20Å範囲のミクロ細孔は、静電容量の発現に有効に寄与する部分であり、一方、細孔直径20~200 Åの範囲のメソ細孔は、炭素質材料粒子の外表面から内部のミクロ細孔まで電解液を連通し、このミクロ細孔に電解質イオンを供給する役割を主に奏する部分である。また、細孔直径200 Åを超えるマクロ細孔は静電容量の発現等には殆ど寄与せず、炭素質材料の嵩密度の低下を招く部分である。

【0026】

本発明に従えば、ミクロ細孔容積、メソ細孔容積、マクロ細孔容積が以下のよう最適化されている。すなわち、

【0027】

本発明の炭素質材料は、電解質イオンが出入り可能な直径10~20Åのミクロ細孔容積が全細孔容積の10~60%、好ましくは10~45%、さらに好ましくは10~25%を占める。かくしてこの範囲の細孔内において、発現される静電容量の大部分を受け持つようにしている。細孔直径10~20Åの細孔容積が全細孔容積に占める割合がこの範囲より小さいと、十分な静電容量が得られず、またこの範囲より大きいと炭素質材料の嵩密度があがり、電極体において、単位体積に必要な量の炭素質材料を充填することが困難となる。

【0028】

また、細孔直径20~200 Åの範囲のメソ細孔容積が全細孔容積の20~70%、好ましくは35~65%、さらに好ましくは40~60%を占める。直径20~200 Åの範囲の細孔容積が全細孔容積に占める割合がこの範囲より小さいと、ミクロ細孔に十分な量の電解質イオンを供給することが出来ず、炭素質粒子内部での電解質イオン保持量が不足して、十分な静電容量が得られない。またこの範囲より大きいと、炭素質材料の嵩密度が下がり過ぎ、電極体を形成する際に、単位体積に必要な量の炭素質材料を充填することが困難となる。

## 【0029】

上記したように、この範囲の細孔は、その表面積は小さいので、静電容量の増大に直接寄与するより、むしろ主として、静電容量の発現を受け持つ細孔直径10~20Åのミクロ細孔に十分な量の電解質イオンを供給する役割をはたしているものと推察される。

## 【0030】

さらに、本発明の炭素質材料は、細孔直径200 Åを超えるマクロ細孔容積が全細孔容積の20%以下、好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下を占め、実質的には含まれていなくてもかまわない。細孔直径200 Åを超える大きな細孔は、比表面積が小さく静電容量の増大に寄与しないばかりか、炭素質材料の嵩密度を低下させるので、このような細孔の存在量の上限值が本発明の範囲に規定されることによって単位体積あたりのエネルギー密度の高い電極が提供される。

## 【0031】

本発明の炭素質材料は、ミクロ細孔容積、メソ細孔容積及びマクロ細孔容積が最適化されるとともに、全細孔容積及び全比表面積が以下のように規定される。すなわち、

## 【0032】

全細孔容積は少なくとも $0.3 \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。全細孔容積がこの範囲より小さいと、十分な静電容量が得られず、またこの範囲より大きいと、炭素質材料の電気抵抗が増大するとともに、嵩密度が低下して好ましくないためである。

## 【0033】

また、比表面積は $1,000 \sim 2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $1,000 \sim 2,200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $1,000 \sim 1,500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積がこの範囲より小さいと、十分な静電容量が得られず、またこの範囲より大きいと、炭素質材料の嵩密度が低下して好ましくないためである。

## 【0034】

上記した特性を有する本発明の炭素質材料は、本発明で規定する以下の工程からなる製造方法により得ることができる。

## 【0035】

(1) まず、沸点が $120 \sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 380^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $180 \sim 350^\circ\text{C}$ である揮発成分を含む、 $25^\circ\text{C}$ における粘度が $1 \sim 1,000$  ポアズ、好ましくは $2 \sim 800$  ポアズ、さらに好ましくは $5 \sim 500$  ポアズである熱硬化性樹脂を準備し、これを硬化して硬化体を得る硬化工程を行う。

## 【0036】

上記揮発成分は、熱硬化性樹脂に含まれる、樹脂を構成する重合単位からなる $2 \sim 3$ 量体であってもよいし、上記範囲の沸点を有する溶剤を樹脂に添加して含ませ、該溶剤を揮発成分としてもよい。なお、本発明においては、熱硬化性樹脂に溶剤を添加した場合、上記 $25^\circ\text{C}$ における粘度とは、溶剤が添加された状態の樹脂の粘度(すなわち硬化する寸前の樹脂の粘度)を示すものとする。

## 【0037】

熱硬化性樹脂の粘度が上記に記載の範囲より高くなると、遊離成分が熱硬化性樹脂中に均一微分散されず好ましくない。一方、粘度が上記記載の範囲より低くなると、樹脂を炭素化した時点の固定炭素分が著しく低下して炭素質材料の密度、ひいては賦活後の炭素質材料の密度が大きく低下するため、本炭素質材料を電気二重層キャパシタの電極材料とした際のキャパシタの単位体積あたりのエネルギー密度が低下して好ましくない。

## 【0038】

なお、樹脂の粘度は主として含有する揮発成分の量により制御されうるが、また樹脂自体の分子量や揮発成分種によっても好適な粘度範囲となる揮発成分の量は異なる。そのため、本発明の製造方法においては、樹脂の粘度が上記規定の範

囲であれば揮発成分の量は特に限定されない。

【0039】

また、熱硬化性樹脂に含有される揮発成分の沸点範囲が上記規定の範囲より低い場合には、樹脂の硬化時に溶剤等の揮発成分が樹脂内に内包されることなく系外に脱離するため、炭素化工程での細孔形成につながらない。一方、含有される揮発成分が本発明で規定する沸点範囲より高い場合には、揮発前に樹脂分の炭素化が進行するため、揮発成分の離脱の際に炭素質材料に亀裂等が生じ、過度に大きな細孔が生ずる結果、得られた炭素質材料の密度が極端に低下して好ましくない。

【0040】

本発明においては、揮発成分の沸点範囲及び炭素質の原料樹脂の粘度が上記の範囲に規定されているため、樹脂が硬化する際に適当な流動性を保持しており、溶剤や各種遊離成分を内包しながら硬化する。炭素化時にこれらの内包された成分や樹脂の分解成分が適度に揮発分離してガスの抜け孔としての気孔を形成するので、炭素化後にすでに直径20~200 Å程度の比較的大きなメソ細孔が形成される。

【0041】

このような比較的大きなメソ細孔が存在することにより、次の賦活工程時の反応性ガス（賦活ガス）、例えば水蒸気や二酸化炭素の炭素質内部への拡散が均一になされ、10~20 Åのミクロ細孔の形成が助長されと考えられる。

【0042】

さらに、揮発成分の粘性や沸点範囲が上記規定した適当な範囲に限定されている結果、200 Åを超えるマクロ細孔の生成が、ある範囲以下に制限されて、最終的に本発明で規定するミクロ細孔、メソ細孔及びマクロ細孔の細孔構造が最適化された炭素質材料が得られるものと推察される。

【0043】

本発明で使用する熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂等が使用可能であるが、製造時の取扱いが容易で炭化収

率が高く細孔制御が容易である等の点で、フェノール樹脂が最も好ましい。

【0044】

揮発成分としては、未反応フェノール、フェノール樹脂を構成する重合単位の2～3量体等の樹脂に含まれる成分の他、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリン、アニソール、シクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルブチルケトン等の沸点範囲120～400℃の溶剤を樹脂に添加して好適に用いることができる。

【0045】

この樹脂を通常熱硬化性樹脂の硬化に用いられる温度領域、例えば150～350℃の温度で硬化させる。この時に樹脂に含まれる溶剤や遊離成分が適度に系を攪拌しながら脱離し、また一部は系内に残存し、適度な空隙を内包した賦活されやすい硬化物が得られる。

【0046】

熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂を使用する場合は、レゾール型樹脂、ノボラック型樹脂のいずれを使用してもよく、レゾール樹脂の場合はそのまま、またノボラック樹脂の場合は過剰のホルムアルデヒドやヘキサメチレンテトラミン等の硬化剤を加えて150～350℃に加熱して10～360分程度硬化させればよい。

【0047】

(2) 次に、以上のごとくして得られた硬化体を粉砕する。

粉砕機の種類としては特に限定するものではないが、硬化体を少なくとも数十mm以下、好ましくは数mm以下、さらには1mm以下に粉砕できるものが望ましい。このような粉砕機としては、例えばドッジクラッシャー、ダブルロールクラッシャー、エッジランナー、ジョークラッシャー、コーンクラッシャー、ハンマーミル、ロータリークラッシャー、デスククラッシャー、ロッドミル、ボールミル、チューブミル、ローラーミル、アトリションミル、ジェットミル、マイクロンミル、マイクロマイザー等を好適に使用することが可能である。

【0048】

(3) 引続き、粉砕した硬化体を非酸化性雰囲気下で炭素化させる。

炭素化は、フェノール樹脂のような熱硬化性樹脂からなる炭素前駆体から炭素

網目を有する固体炭素体への変換である。炭素化は窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン、ネオン、二酸化炭素、燃焼排ガスなどの不活性ガスおよびこれらの混合ガスの非酸化性雰囲気下に300～2,000℃、好ましくは500～1,000℃程度の温度範囲において、10分～30時間加熱することにより行われる。

## 【0049】

炭素化を行う装置は特に限定するものではないが、固定床加熱炉、流動床加熱炉、移動床加熱炉、内熱式または外熱式のロータリーキルン、電気炉等の何れもが好適に採用される。

## 【0050】

この炭素化過程において、硬化樹脂中に残存する揮発成分が気体として脱離することにより、直径20～200 Åのメソ細孔が形成される。

## 【0051】

これを定量的に表現すると、例えば熱重量分析計などを用いて測定される炭素化時における室温から400℃までの重量減少が、少なくとも炭素化前の2～50重量%、好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは5～30重量%のものであることが望ましい。重量減少がこれより少ない場合には、揮発成分の離脱により形成される細孔容積の量が十分でなく、また、多すぎる場合には、次の賦活工程において得られる炭素質材料の密度が過度に低下して好ましくない。

## 【0052】

(4) 最後に、この炭素化体を賦活させることにより多孔性炭素質材料とする。

賦活は、炭素化処理で生成した固体炭素体の細孔構造を、より微細構造に成長・発達させる工程である。賦活は、ガス賦活を行う場合には、水蒸気、二酸化炭素、酸素、塩化水素、塩素等の何れか一種以上を含む弱酸化性の賦活ガス雰囲気下、好ましくは500～1,100℃、より好ましくは700～1,000℃の温度範囲において、5分～10時間程度加熱することにより行われる。また、アルカリ金属水酸化物で賦活する場合は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム及び水酸化セシウムから選ばれる1種または2種以上、好ましくは水酸化カリウムを、炭素化物との重量比で0.2～5.0倍量炭素化物と混合し、アルカリ金属水酸化物の融点以上、好ましくは300～1,000℃、より好ましく

は400 ~900 ℃の温度範囲において、30分~10時間、不活性ガス雰囲気下で加熱することにより行われる。賦活は、上記のガス賦活とアルカリ金属水酸化物賦活を組み合わせて数度に渡って行うことも可能である。この場合は、賦活処理された炭素質材料の細孔構造が所期の数値範囲に入るように、適宜処理条件を変更すればよい。

## 【0053】

賦活を行う装置は特に限定するものではなく、炭素化に使用したものと同様の装置を使用することができ、固定床加熱炉、流動床加熱炉、移動床加熱炉、内熱式または外熱式のロータリーキルン、電気炉等の何れもが好適に採用される。

## 【0054】

以上の賦活処理により、直径10~20Å程度のミクロ細孔が多く形成される。この際、賦活時における炭素材の重量減少率が、ガス賦活の場合は、30~90重量%、より好ましくは50~80重量%となるように賦活条件を選定し、アルカリ金属水酸化物賦活の場合には、5 ~50重量%、より好ましくは10~40重量%となるように選定すると、細孔容積と比表面積がより最適な範囲となり好ましい。

## 【0055】

本発明における細孔直径、細孔容積および比表面積等の細孔特性は、以下のようにして、カンタクローム(Quantachrome)社のオートソープ1(Autosorb-1)(またはそれと同等の機能を有する装置でもよい)を使用して測定された値である。

## 【0056】

細孔直径および細孔容積は、予め真空中で200 ℃で12時間以上乾燥させた試料に液体窒素温度で窒素ガスを吸着させて得られた吸着等温線を所謂BJH法で解析して、細孔直径と細孔容積の関係を算出することにより求める。ここでBJH法とは、Barrett-Joyner-Halendaの標準モデルに従って円筒状の細孔径に対する細孔容積の分布を決定する方法である(J.A.C.S.,73(1951)373-377)。

## 【0057】

一方、全比表面積は、同窒素ガス吸着等温線の相対圧力0.001 ~0.05の範囲をBET多点法で解析して算出する。



本発明に従えば、また、電極材料として上記した細孔特性を有する炭素質材料を主成分として含む電極を有する、電気二重層キャパシタが提供され、さらに好ましくは電解液として有機溶媒に電解質を溶解した有機系電解液を用いたキャパシタが提供される。

## 【0058】

本発明のキャパシタの電解液としては、基本的には水系電解液と有機系電解液のそれぞれが使用可能であるが、特に有機系電解液を用いた場合に単位体積あたりに蓄えられるエネルギー量が増大し好適である。有機系電解液の場合、電解液の分解電位が水系電解液の2倍以上あることから、電圧の二乗と静電容量の積の2分の1に比例するエネルギー密度の点で、水系の電解液より有利となるからである。

## 【0059】

本発明における炭素質材料は、かくして、一般に得られる細孔直径10Å未満の細孔を主体とした活性炭よりも大きい細孔直径10~20Åの範囲の細孔を多く有しているため、イオン半径のより大きい電解質を有機溶媒に溶解した有機系電解液を用いた場合でも、細孔内に電解質イオンが自由に出入りでき、高い静電容量を発揮することができる。なお、すでに述べたように、全細孔容積が最適な範囲に限定されているため、炭素質材料が嵩高とならず、単位体積あたりのエネルギー密度が高いキャパシタセルを形成することができる。

## 【0060】

本発明による電気二重層キャパシタの電極材料は、より詳しくは、上記炭素質材料と結合材、さらに好ましくは導電材を加えて構成される。この電極は、例えば、炭素質材料の粉末とポリテトラフルオロエチレン等の結合材と好ましくは導電材とをアルコール等の溶媒の存在下で混練してシート状に成形し、乾燥した後、導電性接着剤等を介して集電体と接合させることによって得られる。また、炭素質材料の粉末と結合材および好ましくは導電材を溶媒と混合してスラリーとし、集電体金属箔の上にコートし、乾燥して集電体と一体化された電極を得ることもできる。

## 【0061】

結合材としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン／ビニルエーテル共重合体架橋ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、又はポリアクリル酸等が使用できる。電極中の結合材の含有量は、炭素質材料と結合材の含量中 0.5～20 重量％程度とするのが好ましい。結合材の量が 0.5 重量％未満であると電極の強度が不足し、20 重量％を超えると電気抵抗の増大や容量の低下が起き好ましくない。電極の強度と容量バランスから、結合材の配合量は 0.5～10 重量％とするのがより好ましい。なお、架橋ポリマーの架橋剤としては、アミン類、ポリアミン類、ポリイソシアネート類、ビスフェノール類又はパーオキサイド類が好ましい。

## 【0062】

導電材としては、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム等の粉末が用いられる。これらのうち、少量でも導電性を向上させる効果が大いことから、カーボンブラックの 1 種であるケッチェンブラック又はアセチレンブラックを使用するのが好ましい。

## 【0063】

電極中のカーボンブラック等の導電材の配合量は、導電性を向上させられるように、炭素質材料粉末との含量中 5 重量％以上、特に 10 重量％以上配合するのが好ましい。導電材の配合量が多すぎると、炭素質材料の配合割合が減って電極の静電容量が減るため電極中の導電材の配合量は 40 重量％以下、特に 30 重量％以下とするのが好ましい。

## 【0064】

スラリーを形成する溶媒としては、上記結合材を溶解できるものが好ましく、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、イソホロン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、エチルアセテート、ジメチルフタレート、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、水等が適宜選択される。

## 【0065】

電極の集電体としては、電気化学的、化学的に耐食性のある導電体であればよ

い。炭素質材料を主成分とする電極の集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等が用いられる。なかでも、ステンレス鋼とアルミニウムが性能と価格の両面で好ましい集電体である。

【0066】

集電体の形状は箔でもよいし、三次元構造を有するニッケルやアルミニウムの発泡金属やステンレス鋼のネットやウールでもよい。

【0067】

本発明の電気二重層キャパシタの電解液としては、それ自身公知あるいは周知の水系あるいは有機系電解液を使用できるが、有機系電解液を使用した場合に最も好ましい結果が得られる。

【0068】

有機系溶媒としては、電気化学的に安定なエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、スルホラン誘導体、3-メチルスルホラン、1,2-ジメトキシエタン、アセトニトリル、グルタロニトリル、バレロニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はエチルメチルカーボネートから選ばれる1種以上からなる溶媒が好ましい。これらは混合して使用することも可能である。

【0069】

正極負極ともに本発明の高比表面積の炭素質材料を主成分として使用する場合、有機系電解液の電解質としては、 $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$  若しくは  $R^1 R^2 R^3 R^4 P^+$  ( $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  はそれぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基を示す。) で表される第4級オニウムカチオンと、 $BF_4^-$ 、 $PF_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3 SO_3^-$  又は  $(SO_2 R^5) (SO_2 R^6) N^-$  ( $R^5$ 、 $R^6$  はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基又はアルキレン基を示し、 $R^5$  と  $R^6$  が環を形成していてもよい。) から選ばれるアニオンとからなる塩が好ましい。

【0070】

具体的には、例えば、 $(C_2 H_5)_4 N B F_4$ 、 $(C_2 H_5)_3 (CH_3) N$

$\text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PBF}_4$  及び  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{PBF}_4$  等が好ましいものとして挙げられる。電解液中のこれらの塩の濃度は  $0.1 \sim 2.5 \text{ mol/l}$ 、さらには  $0.5 \sim 2 \text{ mol/l}$  程度とするのが好ましい。

## 【0071】

本発明において正極と負極の間に挿入されるセパレータとしては、例えばポリプロピレン繊維不織布、ガラス繊維不織布、合成セルロース紙等が好適に使用できる。

## 【0072】

本発明の電気二重層キャパシタは、一対のシート状電極の間にセパレータを介さしめて電解液とともに金属ケースに収容したコイン型、一対の正極と負極をセパレータを介して巻回してなる巻回型、セパレータを介して多数のシート状電極を積み重ねた積層型等いずれの構成もとることができる。

## 【0073】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明する。

実施例、比較例において、細孔直径、細孔容積および比表面積は、カンタクローム社のオートソープ1を使用し以下のようにして測定した。

## 【0074】

細孔直径および細孔容積は、予め真空中で  $200^\circ\text{C}$  で12時間以上乾燥させた試料に液体窒素温度で窒素ガスを吸着させて得られた吸着等温線をBJH法で解析して、細孔直径と細孔容積の関係を算出することにより求めた。また比表面積は、同窒素ガス吸着等温線の相対圧力  $0.001 \sim 0.05$  の範囲をBET多点法で解析して算出した。

## 【0075】

## 【実施例1】

(1) 沸点が  $180 \sim 350^\circ\text{C}$  の範囲にあるフェノール樹脂を構成する重合単位の2量体及び3量体を揮発成分を含み、かつ  $25^\circ\text{C}$  における粘度が50ポアズのフェノール樹脂Aに対してヘキサメチレンテトラミンを硬化剤として10重量部加え、空气中で室温から  $250^\circ\text{C}$  まで昇温しながら硬化させた。

## 【0076】

次にハンマーミルにて数mm以下の粒径に粉碎し、これを600℃の窒素雰囲気下でロータリーキルンを用いて炭素化させた。この時の室温～400℃までの重量減少は15重量%であった。さらに40℃における飽和水蒸気を含む窒素ガス気流下、800℃で4時間賦活させた。賦活時の重量減少は45重量%であった。賦活終了後ボールミルを用いて平均粒径5μmまで粉碎し、炭素質材料Aを得た。

## 【0077】

この炭素質材料Aの比表面積は $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は $0.95\text{cm}^3/\text{g}$ であり、直径10～20Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は20%、直径20～200Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は48%、直径200Åを超える細孔容積の全細孔容積に占める割合は7%であった。

## 【0078】

(2) 炭素質材料A80重量%、導電材としてファーンエスブラック（ケッチェンブラックインターナショナル製ケッチェンブラックEC）10重量%、及び結合材としてポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物にエタノールを添加しつつ混練し、ロール圧延により厚さ0.65mmの電極シートを得て、200℃で2時間乾燥した。このシートから直径12mmの2枚の電極を打ち抜き、正極及び負極とし黒鉛系の導電性接着剤でそれぞれステンレス316製ケース及び上蓋に接着した。

## 【0079】

この上蓋とケースを250℃で4時間真空乾燥した後、乾燥アルゴン雰囲気中で $1\text{mol/l}$ の濃度の $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ を含有するプロピレンカーボネート溶液を電極に含浸させた。次いで、ポリプロピレン製不織布セパレータを介して両極を対向させ、ポリプロピレン製絶縁ガasketを用いてかしめ封口した。このコイン型電気二重層キャパシタは直径18.3mm、厚さ2.0mmであった。

## 【0080】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに2.5Vの電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、

それぞれ、4.32 F と 8.2  $\Omega$  であった。

【0081】

〔実施例 2〕

(1) 実施例 1 のフェノール樹脂に、溶媒としてエチレングリコールを 3 重量% 混合し、25℃における粘度が 20 ポアズの液状樹脂 B を得た。この樹脂 B から賦活温度を 850℃とした以外は実施例 1 と同様の条件により炭素質材料 B を得た。なお、炭素化時の 400℃までの重量減少は 18 重量%であり、賦活時の重量減少は 65 重量%であった。この炭素質材料の比表面積は  $1,900\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は  $1.44\text{cm}^3/\text{g}$  であり、直径 10~20 Å の細孔容積の全細孔容積に占める割合は 35%、直径 20~200 Å の細孔容積の全細孔容積に占める割合は 40%、直径 200 Å を超える細孔容積の全細孔容積に占める割合は 5% であった。

【0082】

(2) この炭素質材料 B を使用して  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$  のかわりに  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$  を用いた他は実施例 1 と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して特性を評価した。

【0083】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに 2.5 V の電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、4.10 F と 7.8  $\Omega$  であった。

【0084】

〔実施例 3〕

(1) 実施例 2 のフェノール樹脂に、硬化時に 200℃で 30 分の間保持を加えた以外は実施例 1 と同様の条件により炭素質材料 C を得た。なお、炭素化時の 400℃までの重量減少は 10 重量%であり、賦活時の重量減少は 50 重量%であった。この炭素質材料 C の比表面積は  $1,800\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は  $0.85\text{cm}^3/\text{g}$  であり、直径 10~20 Å の細孔容積の全細孔容積に占める割合は 32%、直径 20~200 Å の細孔容積の全細孔容積に占める割合は 30%、直径 200 Å を超える細孔容積の全細孔容積に占める割合は 4% であった。

【0085】

(2) この炭素質材料Cを使用して実施例1と同様にコイン型電気二重層キャパシタを作製して特性を評価した。

【0086】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに2.5Vの電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果静電容量と内部抵抗は、それぞれ3.75F と8.7  $\Omega$ であった。

【0087】

〔実施例4〕

(1) 実施例2のフェノール樹脂Bから、賦活時間を6時間とした以外は実施例1と同様の条件により炭素質材料Dを得た。なお、炭素化時の400℃までの重量減少は18重量%であり、賦活時の重量減少は69重量%であった。この炭素質材料の比表面積は $2,060\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は $1.36\text{cm}^3/\text{g}$ であり、直径10~20Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は51%、直径20~200Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は28%、直径200Åを超える細孔容積の全細孔容積に占める割合は2%であった。

【0088】

(2) この炭素質材料Dを使用して  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$  のかわりに  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$  を用いた他は実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して特性を評価した。

【0089】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに2.5Vの電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、3.94Fと12.0 $\Omega$ であった。

【0090】

〔実施例5〕

(1) 実施例2のフェノール樹脂にレゾール樹脂を10重量部混合し、25℃における粘度が120ポアズの液状樹脂Eを得た。この樹脂Eから、硬化時間を半分とし、賦活温度を850℃とした以外は実施例1と同様の条件により炭素質材料Eを得た。なお、炭素化時の400℃までの重量減少は22重量%であり、賦活時の重量減

少は66重量%であった。この炭素質材料の比表面積は $2,100\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は $1.81\text{cm}^3/\text{g}$ 、直径10~20Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は38%、直径20~200 Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は45%、直径200 Åを超える細孔容積の全細孔容積に占める割合は6%であった。

## 【0091】

(2) この炭素質材料Eを使用して実施例1と同様にしてコイン型キャパシタを作製して特性を評価した。

## 【0092】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに2.5Vの電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ3.94F と $12.0\Omega$ であった。

## 【0093】

## 〔比較例1〕

(1) 実施例1の樹脂Aからリサイクル分取型GPCによりフェノール樹脂を構成する重合単位の2~3量体を除き、さらに溶媒としてエチレングリコールを15重量%添加し、25℃における粘度が0.8ポアズの液状樹脂Fを得た。この樹脂Fから実施例1と同様の条件により炭素質材料Fを得た。なお、炭素化時の400℃までの重量減少は6重量%であり、賦活時の重量減少は50重量%であった。この炭素質材料Fの比表面積は $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は $0.73\text{cm}^3/\text{g}$ であり、直径10~20Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は24%、直径20~200 Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は10%、直径200 Åを超える細孔容積の全細孔容積に占める割合は1%であった。

## 【0094】

(2) この炭素質材料Fを使用して、実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して特性を評価した。

## 【0095】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに2.5 Vの電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、2.65Fと $12.2\Omega$ であった。



【0096】

〔比較例2〕

(1) 実施例1の樹脂Aからリサイクル分取型GPCによりエチレングリコールを除き、25℃における粘度が1,200ポアズの液状樹脂Gを得た。この樹脂Gから実施例1と同様の条件により炭素質材料Gを得た。なお、炭素化時の400℃までの重量減少は5重量%であり、賦活時の重量減少は25重量%であった。この炭素質材料の比表面積は $900\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は $0.41\text{cm}^3/\text{g}$ であり、直径10~20Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は20%、直径20~200Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は8%、直径200Åを超える細孔容積の全細孔容積に占める割合は2%であった。

【0097】

(2) この炭素質材料Gを使用して、実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して特性を評価した。

【0098】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに2.5Vの電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、1.13Fと $20.1\Omega$ であった。

【0099】

〔比較例3〕

(1) 比較例1の樹脂Cからリサイクル分取型GPCによりエチレングリコールを10重量%除き、さらに揮発成分として沸点100℃の蒸留水を5重量%添加し、25℃における粘度が5ポアズの液状樹脂Hを得た。この樹脂Hから実施例1と同様の条件により炭素質材料Hを得た。なお、炭素化時の400℃までの重量減少は5重量%であり、賦活時の重量減少は52重量%であった。

【0100】

この炭素質材料Hの比表面積は $1,600\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は $0.70\text{cm}^3/\text{g}$ であり、直径10~20Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は20%、直径20~200Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は4%、直径200Åを超える細孔容積の全細孔容積に占める割合は1%であった。

【0101】

(2) この炭素質材料 H を使用して、実施例 1 と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して特性を評価した。

【0102】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに 2.5 V の電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、2.80 F と 13.5  $\Omega$  であった。

【0103】

〔比較例 4〕

(1) 比較例 2 の樹脂 G にエチレングリコールを 5 重量% 添加し、さらに揮発成分として沸点範囲 390 ~ 460  $^{\circ}\text{C}$  の 4 環多環芳香族を 3 重量% 添加することにより、25 $^{\circ}\text{C}$  における粘度が 800 ポアズの液状樹脂 I を得た。この樹脂 I から実施例 1 と同様の条件により炭素質材料 I を得た。なお、炭素化時の 400  $^{\circ}\text{C}$  までの重量減少は 8 重量% であり、賦活時の重量減少は 67 重量% であった。

【0104】

この炭素質材料の比表面積は 2,050  $\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は 0.89  $\text{cm}^3/\text{g}$  であり、直径 10~20  $\text{\AA}$  の細孔容積の全細孔容積に占める割合は 25%、直径 20~200  $\text{\AA}$  の細孔容積の全細孔容積に占める割合は 5%、直径 200  $\text{\AA}$  を超える細孔容積の全細孔容積に占める割合は 1% であった。

【0105】

(2) この炭素質材料 I を使用して、実施例 1 と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して特性を評価した。

【0106】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに 2.5 V の電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、2.85 F と 11.5  $\Omega$  であった。

【0107】

〔比較例 5〕

(1) 実施例 1 の樹脂 A を用い、硬化時間を 3 倍とした以外は実施例 1 と同様の

条件により炭素質材料 J を得た。なお、炭素化時の 400 °C までの重量減少は 1 重量%であり、賦活時の重量減少は 40 重量%であった。

【0108】

この炭素質材料 J の比表面積は  $1,300\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は  $0.64\text{cm}^3/\text{g}$  であり、直径 10~20 Å の細孔容積の全細孔容積に占める割合は 15%、直径 20~200 Å の細孔容積の全細孔容積に占める割合は 2 %、直径 200 Å を超える細孔容積の全細孔容積に占める割合は 0.5 % であった。

【0109】

(2) この炭素質材料 J を使用して、実施例 1 と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して特性を評価した。

【0110】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに 2.5 V の電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、1.95 F と  $15.5\Omega$  であった。

【0111】

〔比較例 6〕

(1) 25°C における粘度が 50 ポアズかつ 180 ~ 350 °C の沸点範囲を持つ揮発成分を含むフェノール樹脂 K を用い、実施例 1 と同様の条件により炭素質材料 K を得た。なお、炭素化時の 400 °C までの重量減少は 51 重量%であり、賦活時の重量減少は 77 重量%であった。

【0112】

この炭素質材料 K の比表面積は  $1,200\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は  $2.55\text{cm}^3/\text{g}$  であり、直径 10~20 Å の細孔容積の全細孔容積に占める割合は 9 %、直径 20~200 Å の細孔容積の全細孔容積に占める割合は 65%、直径 200 Å 以上の細孔容積の全細孔容積に占める割合は 22% であった。

【0113】

(2) この炭素質材料 K を使用して、実施例 1 と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して特性を評価した。

【0114】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに2.5 Vの電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、1.54 Fと27.5  $\Omega$ であった。

【0115】

〔比較例7〕

(1) 比較例2の樹脂Gにエチレングリコールを5重量%添加することにより、25℃における粘度が350ポアズの液状樹脂Lを得た。この樹脂から実施例1と同様の条件により炭素質材料Lを得た。なお、炭素化時の400℃までの重量減少は1重量%であり、賦活時の重量減少は64重量%であった。

【0116】

この炭素質材料Lの比表面積は1,800 $\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は0.85 $\text{cm}^3/\text{g}$ であり、直径10~20Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は21%、直径20~200Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は8%、直径200Åを超える細孔容積の全細孔容積に占める割合は2%であった。

【0117】

(2) この炭素質材料Lを使用して、実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して特性を評価した。

【0118】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに2.5 Vの電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、2.26 Fと9.5  $\Omega$ であった。

【0119】

〔比較例8〕

(1) 実施例1の樹脂Aに対しレゾール樹脂を20重量部添加し、25℃における粘度が7ポアズの液状樹脂Mを得た。この樹脂Mに対して硬化剤を加えない以外は実施例1と同様の条件により炭素質材料Mを得た。なお、炭素化時の400℃までの重量減少は59重量%であり、賦活時の重量減少は25重量%であった。

【0120】

この炭素質材料Mの比表面積は1,750 $\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は2.51 $\text{cm}^3/\text{g}$ であり、

直径10~20Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は8%、直径20~200 Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は65%、直径200 Åを超える細孔容積の全細孔容積に占める割合は17%であった。

【0121】

(2) この炭素質材料Mを使用して、実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して特性を評価した。

【0122】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに2.5 Vの電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、1.39Fと24.3Ωであった。

【0123】

〔比較例9〕

(1) 比較例1の樹脂Fからリサイクル分取型GPCによりエチレングリコールを2重量%除き、25℃における粘度が10ポアズの液状樹脂Nを得た。この樹脂Nに対して硬化剤を加えない以外は実施例1と同様の条件により炭素質材料Nを得た。なお、炭素化時の400℃までの重量減少は52重量%であり、賦活時の重量減少は44重量%であった。

【0124】

この炭素質材料Nの比表面積は $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は $1.61\text{cm}^3/\text{g}$ であり、直径10~20Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は18%、直径20~200 Åの細孔容積の全細孔容積に占める割合は60%、直径200 Åを超える細孔容積の全細孔容積に占める割合は20%であった。

【0125】

(2) この炭素質材料Nを使用して、実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して特性を評価した。

【0126】

完成したコイン型電気二重層キャパシタに2.5 Vの電圧を印加し、静電容量（正負極の合成容量）と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、2.10Fと19.5Ωであった。

以上、実施例、比較例の結果を表 1 にまとめて示した。

【0127】

【表 1】

|       | 全細孔容積に占める細孔容積の割合 |          |       | 全細孔<br>容積<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | 比表面積<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 静電容量<br>(F) | 内部抵抗<br>( $\Omega$ ) |
|-------|------------------|----------|-------|---|-----------------------------------|-------------|----------------------|
|       | 10~20Å           | 20~200 Å | 200Å超 |   |                                   |             |                      |
| 実施例 1 | 20               | 48       | 7     | 0.95                                    | 1500                              | 4.32        | 8.2                  |
| 実施例 2 | 35               | 40       | 5     | 1.44                                    | 1900                              | 4.10        | 7.8                  |
| 実施例 3 | 32               | 30       | 4     | 0.85                                    | 1800                              | 3.75        | 8.7                  |
| 実施例 4 | 51               | 28       | 2     | 1.36                                    | 2060                              | 4.52        | 10.5                 |
| 実施例 5 | 38               | 45       | 6     | 1.81                                    | 2100                              | 3.94        | 12.0                 |
| 比較例 1 | 24               | 10       | 1     | 0.73                                    | 1500                              | 2.65        | 12.2                 |
| 比較例 2 | 20               | 8        | 2     | 0.41                                    | 900                               | 1.13        | 10.2                 |
| 比較例 3 | 20               | 4        | 1     | 0.70                                    | 1600                              | 2.80        | 13.5                 |
| 比較例 4 | 25               | 5        | 1     | 0.89                                    | 2050                              | 2.85        | 11.5                 |
| 比較例 5 | 15               | 2        | 0.5   | 0.64                                    | 1300                              | 1.95        | 15.5                 |
| 比較例 6 | 9                | 65       | 22    | 2.55                                    | 1200                              | 1.54        | 27.5                 |
| 比較例 7 | 21               | 8        | 2     | 0.85                                    | 1800                              | 2.26        | 9.5                  |
| 比較例 8 | 8                | 65       | 17    | 2.51                                    | 1750                              | 1.39        | 24.3                 |
| 比較例 9 | 18               | 60       | 25    | 1.61                                    | 1500                              | 2.1         | 19.5                 |

【0128】

【発明の効果】

本発明の炭素質材料は、主に静電容量の発現に寄与するミクロ細孔域と、主に電解質イオンの供給源として寄与するメソ細孔域の細孔容積がそれぞれ最適化されている結果、この炭素質材料を主として用いた電気二重層キャパシタ用の電極が嵩高とならず、単位体積あたりの静電容量が高く、また内部抵抗が低い電気二重層キャパシタを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気二重層キャパシタの電極材料として使用した場合高い静電容量が得られる高比表面積の炭素質材料を提供する。

【解決手段】 ミクロ細孔容積が全細孔容積の10~60%を、メソ細孔容積が全細孔容積の20~70%を、およびマクロ細孔容積が全細孔容積の20%以下を占めるとともに、全細孔容積が $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ ~ $2.0\text{cm}^3/\text{g}$  であり、かつ、全比表面積が $1,000\sim 2,500\text{m}^2/\text{g}$  である炭素質材料を使用する。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成11年 7月19日  
【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【事件の表示】

【出願番号】 平成11年特許願第202972号

【補正をする者】

【事件との関係】 特許出願人  
【識別番号】 591067794  
【氏名又は名称】 アドケムコ株式会社

【補正をする者】

【事件との関係】 特許出願人  
【識別番号】 000000044  
【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085947  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小池 信夫

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 提出物件の目録  
【補正方法】 追加

【補正の内容】

【提出物件の目録】  
【物件名】 委任状 2



整理番号 990499

19913400030



## 委任状

平成 11 年 7 月 8 日

私は、識別番号 100085947 弁理士 小池 信夫 氏を以て、代理人として下記事項を委任します。

### 記

1. 「炭素質材料およびその製造方法およびこれを用いた電気二重層キャパシタ」特許出願に関する一切の件並びに本件に関する放棄若しくは取下げ、出願変更、出願人名義変更、拒絶査定不服審判の請求並びに取下げ。
2. 上記出願または平成 11 年特許願第 123378 号に基づく特許法第 41 条第 1 項又は実用新案法第 8 条第 1 項の規定による優先権の主張及びその取下げ。
3. 上記出願の分割出願にかかる新たな出願に関する一切の件並びに本件に関する上記事項一切。
4. 上記出願に関する出願審査請求、優先審査に関する事情説明書の提出、刊行物の提出、実用新案技術評価の請求、証明の請求及び上記出願又は審判請求に関する物件の下付を受けること。
5. 上記出願に係る特許権に関する手続き並びにこれらの権利の放棄。
6. 上記出願に係る特許に対する特許異議の申立てに関する一切の手続き。
7. 上記出願に係る特許又は特許権の存続期間の延長登録に対する無効審判の請求に関する手続き。
8. 上記出願に係る特許権に関する訂正の審判の請求及びこれに関する手続き。
9. 上記各項の手続きに関する請求、申請又は申立ての取下げ。
10. 上記各項に関し行政不服審査法に基づく諸手続をなすこと。
11. 上記各項の手続を処理するため、復代理人を選任及び解任すること。

以上

識別番号

591067794

住所

東京都千代田区九段北四丁目 1-3

名称

アドケムコ株式会社

代表取締役社長

野間 吉之介



整理番号 990499

委 任 状

平成11年 7 月 8 日

私は、識別番号 100085947 (弁理士) 小池 信夫 氏を以って  
代理人として下記事項を委任致します。

記

1. 特 許 出 願

に関する一切の件並びに本件に関する放棄若しくは取下げ、出願変更、拒絶  
査定不服及び補正却下の決定に対する審判の請求並びに取下げ。

2. 上記出願又は平成 11 年 特 許 願 第 123378 号

に基づく「特許法第41条第1項及び実用新案法第8条第1項」の優先権主  
張並びにその取下げ。

3. 上記出願の分割出願及び補正却下の決定に対する新たな出願に関する一切の  
件並びに本件に関する上記事項一切。

4. 上記出願に関する審査請求、優先審査に関する事情説明書の提出、刊行物の  
提出、実用新案技術評価の請求、証明の請求及び上記出願又は審判請求に関  
する物件の下附を受けること。

5. 第1項に関する通常実施権許諾の裁定請求、裁定取消請求並びにそれ等に対  
する答弁、取下其他本件に関する提出書類及び物件の下附を受けること。

6. 上記各項に関し行政不服審査法に基づく諸手続を為すこと。

7. 上記事項を処理する為、復代理人を選任及び解任すること。

識別番号000000044

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

旭硝子株式会社

代表者 石津 進也



認定・付加情報

|         |                    |
|---------|--------------------|
| 特許出願の番号 | 平成11年 特許願 第202972号 |
| 受付番号    | 19913400030        |
| 書類名     | 手続補正書              |
| 担当官     | 寺内 文男 7068         |
| 作成日     | 平成11年 8月26日        |

＜認定情報・付加情報＞

【提出された物件の記事】

|         |                 |   |
|---------|-----------------|---|
| 【提出物件名】 | 委任状（代理権を証明する書面） | 1 |
|---------|-----------------|---|

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [591067794]

1. 変更年月日 1995年 8月25日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区九段北四丁目1番3号  
氏 名 アドケムコ株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
氏 名 旭硝子株式会社

2. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
氏 名 旭硝子株式会社